

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-282672

(43)公開日 平成10年(1998)10月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/039  
B 4 1 N 1/14  
G 0 3 F 7/00  
7/004

識別記号  
5 0 1  
5 0 3  
5 0 5

F I  
G 0 3 F 7/039  
B 4 1 N 1/14  
G 0 3 F 7/00  
7/004

5 0 1  
5 0 3  
5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平10-27655  
(22)出願日 平成10年(1998)2月9日  
(31)優先権主張番号 特願平9-26878  
(32)優先日 平9(1997)2月10日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 川村 浩一  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(72)発明者 北谷 克司  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(72)発明者 小林 史和  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱性画像形成材料および平版印刷版用原版

(57)【要約】

【課題】 加熱または光熱変換により、高感度で画像を形成できる感熱性画像形成材料、およびこれを用いた、ディジタルデータから直接製版可能で、湿式現像処理等を必要としない平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を側鎖に有する高分子化合物を画像形成材料中に含有させる。前記官能基としては、一般式(1)に示される官能基を挙げることができる。

【化1】

式中、Lは一般式(1)で示される官能基をポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R<sup>1</sup>は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルキル基又は環状イミド基を示す。

一般式(1)

-L-SO<sub>2</sub>-O-R<sup>1</sup>

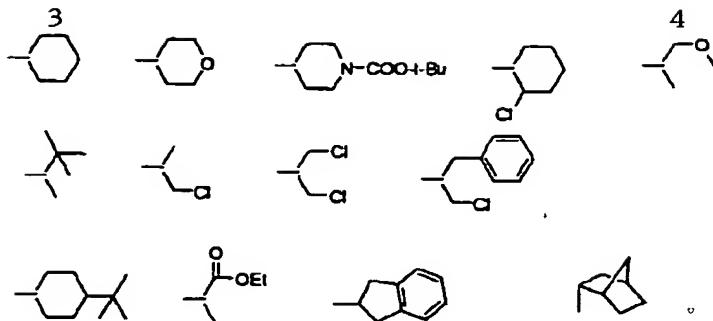
一般式(2)

-L-SO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>

一般式(3)

R<sup>1</sup>  
|  
-L-SO<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>





【請求項9】 請求項8に記載のスチレンスルホン酸エステル化合物から得られるスチレンスルホン酸エステルポリマー。

【請求項10】 請求項3から7までのいずれか一項に記載の平版印刷版用原版を、露光後溶解処理することなく、平版印刷機にかけて印刷することを特徴とする平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用原版に関するものであり、特にディジタル信号に基づいて赤外線レーザ等を操作することにより直接製版可能な平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ディジタル化された画像データからリスフィルムを介さずに印刷版を直接製版する方法としては、①電子写真法によるもの、②青色又は緑色を発光する比較的小出力のレーザで書き込める高感度フォトポリマーを用いる方法、③銀塩又は銀塩と他のシステムとの複合系を用いる方法、④ヒートモードレーザ露光により酸を発生させ、その酸を触媒として後加熱により熱硬化画像を得る方法等が知られている。

【0003】これらの方法は印刷工程の合理化上極めて有用ではあるが、現状では必ずしも十分満足できるものではない。例えば、①の電子写真法を用いるものは、帶電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、②のフォトポリマーを用いるものでは、高感度な印刷版を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。③の銀塩を用いる方法は、処理が煩雑になり、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。④の方法も、後加熱やその後の現像処理が必要であり、処理が煩雑になる。

【0004】また、これらの印刷版の製造には、露光工程の後に、支持体表面の上に設けられた記録層を画像状に除去するための湿式による現像工程や現像処理された印刷版を水洗水で水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液、アラビアガム、澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程が含まれる。

【0005】一方、近年の製版、印刷業界では製版作業の合理化が進められており、上記のような複雑な湿式現像処理を必要とせず、露光後にそのまま印刷に使用でき\*50

10\* る印刷版用原版が望まれている。

【0006】画像露光後に現像処理を必要としない印刷版用原版については、例えば、U.S.P. 5, 258, 263号に、露光領域で硬化又は不溶化が促進される感光性親水層と感光性疎水層とを支持体上に積層した平版印刷プレートが開示されている。しかし、このプレートは感光層の非露光部が印刷過程で取り除かれる、いわゆる印刷機上現像タイプの印刷版であり、湿し水や印刷インクを汚染する欠点を持つ。

【0007】また画像形成後、湿式現像処理を必要としない平版印刷版用原版として、シリコーン層と、その下層にレーザ感熱層を設けた版材がU.S.P. 5, 353, 705号、U.S.P. 5, 379, 698号に開示されている。これらは湿式現像は必要としないが、レーザアブレーションによるシリコーン層の除去を完結させるためのこすりや特殊なローラーによる処理が必要となり、処理が煩雑になる欠点を持つ。

【0008】ポリオレフィン類をスルホン化したフィルムを用い、熱書き込みにより、表面の親水性を変化させることにより、現像処理を必要としない平版印刷版用原版を形成することが、特開平5-77574号、特開平4-125189号、U.S.P. 5, 187, 047号、特開昭62-195646号に開示されている。このシステムでは、熱書き込みにより、版材表面のスルホン基を脱スルホンさせ画像形成しており、現像処理は不要になるが、書き込み時に有害なガスを発生させる欠点を有する。

【0009】U.S.P. 5, 102, 771号、U.S.P. 5, 225, 316号には酸感受性基を側鎖に持つポリマーと光酸発生剤を組み合わせた平版印刷版用原版が提示されており、無現像システムが提案されている。この平版印刷版用原版は発生する酸がカルボン酸であるために、限られた親水性しか持たず、版材の耐久性や印刷画像の鮮明さに劣る欠点を持つ。

【0010】また、特開平7-186562 (E.P. 652, 483)号公報には、熱と酸の作用によりカルボン酸を発生させるポリマーと赤外線吸収色素とを含有する平版印刷版用原版が開示されている。しかし、この平版印刷版用原版を用いた平版印刷版では印刷時に汚れが生じるという問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、加熱により、または光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができる感熱性画像形成材料と、この感熱性画像形成材料を記録層に用い、赤外線を放射するレーザ又はサーマルヘッドを用いて記録することにより、ディジタルデータから直接製版可能であり、かつ画像露光後湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要としない、平版印刷版用原版を提供することである。また、本発明の別の目的は、加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を有する新規なモノマーとこのモノマーから得られる新規なポリマーとを提供することである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】発明者等は、鋭意検討した結果、下記手段により上記目的が達成されることを見だし本発明を完成するに至った。

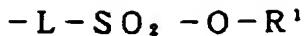
【0013】すなわち、本発明は、加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を有する高分子化合物を含有する感熱性画像形成材料である。この感熱性画像形成材料は、さらに光熱変換物質を含有することが好ましい。

【0014】また、本発明は、支持体上に、加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を有する高分子化合物を含有する記録層を設けたことを特徴とする平版印刷版用原版である。このような平版印刷版用原版を用いれば、露光後溶解処理を行わなくても、印刷が可能な平版印刷版を得ることができる。ここで、前記加熱によりスルホン酸を発生させる官能基が、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される官能基の少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0015】

## 【化5】

## 一般式(1)



## 一般式(2)



## 一般式(3)



【0016】(式中、Lは一般式(1)、(2)又は(3)で示される官能基をポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R<sup>1</sup>は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換アルキル基又は環状イミド基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換アルキル基を示し、R<sup>4</sup>は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換アルキル基又は-SO<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>を示し、R<sup>5</sup>は置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換アルキル基を示す。)

【0017】さらに、前記一般式(1)で表される官能基のR<sup>1</sup>が、下記一般式(4)で表される2級アルキル基であることが好ましく、

## 【0018】

## 【化6】

## 一般式(4)

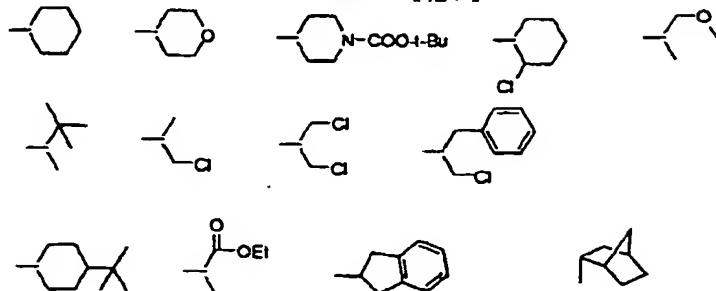


【0019】(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は置換もしくは非置換アルキル基を表す。また、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。)

50 【0020】前記一般式(4)で表される2級アルキル

7

基が、下記式で表される2級アルキル基であることが特に好ましい。



8

\*【0021】  
\*【化7】

【0022】本発明の平版印刷版用原版は、さらに光熱変換物質を含有することが好ましい。

【0023】一般式(1)で示されるような官能基を側鎖に有する高分子化合物を含有する感光性組成物としては、USP3,834,906号にはポリビニールアリールスルホン酸エステルを含有する層を露光することからなる画像形成方法が、特開昭63-26653号公報にはポリエチレンスルホン酸オルトニトロベンジルエステルからなるフォトレジスト材料が、特開平4-121748号公報には光でスルホン酸を発生する基を有する化合物を含有する感光性組成物が記載されているが、これらの感光性組成物は、いずれも光による画像形成である。本発明者等はこのような化合物が熱により分解してスルホン酸を発生させることを見出したものであり、本※

※発明は、これを画像形成材料、さらには平版印刷版用原版の記録層に用いて、赤外線レーザー照射により発生した熱で、あるいはサーマルヘッド等による加熱で、スルホン酸を発生させることにより、この部分が高度に親水化し、現像工程がなくても良好なポジ型画像が得られる点に特徴がある。

【0024】また、本発明は、下記式で表される2級アルキル基をアルコール成分に有するスチレンスルホン酸エステル化合物、およびこれらのスルホン酸エステル化合物から得られるスチレンスルホン酸エステルポリマーである。

【0025】

【化8】

★特に制限はなく、また、本発明の平版印刷版用原版は、支持体上に、画像形成材料により形成された記録層を備え、画像記録材料として、本発明の感熱性画像形成材料を用いている。

【0028】本発明のスルホン酸発生型高分子化合物40は、加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を有していれば、特に、制限はなく、スルホン酸を発生させる官能基を主鎖に有していても、側鎖に有していても良いが、合成適性の点で、前記一般式(1)、(2)又は(3)で示される官能基を側鎖に有する高分子化合物が好ましい。

【0029】以下に、本発明における前記一般式(1)、(2)又は(3)で示される官能基の少なくともいずれかを有する高分子化合物について、更に、具体的に説明する。

【0030】R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>がアリール基若しくは置換アリ

【0026】一般式(1)で示される官能基を側鎖に有するスチレンスルホン酸エステル化合物のうち、上記の式で表される2級アルキル基をアルコール成分に有するスチレンスルホン酸エステル化合物は新規であり、また、このスルホン酸エステル化合物をモノマーとして、これから得られるスチレンスルホン酸エステルポリマーも新規である。これらのスチレンスルホン酸エステルポリマーは、高い親水性を示し、メガネや鏡、ガラス等の防曇剤や自動車の雨滴の拭き取りを必要としないフロントガラス等、超親水性機能膜としての応用も可能である。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感熱性画像形成材料は、加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を有する高分子化合物(以下、スルホン酸発生型高分子化合物という)を含有していれば、★50

ール基を表わすとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式（ヘテロ）アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビレニル基等の炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としては、ビリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基等の炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>がアルキル基若しくは置換アルキル基を表わすとき、当該アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソブロビル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1から25までのものが用いられる。

【0031】R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が置換アリール基、置換ヘテロアリール基、置換アルキル基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、p-クロロフェニルオキシカルボニル基等の炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基若しくはアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；t-ブチルオキシカルボニルオキシ基等のカルボネート基；t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ビラニルオキシ基等のエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等の置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基等のチオエーテル基；ビニル基、ステリル基等のアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ビリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。またR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>が置換アリール基、置換ヘテロアリール基であるとき、置換基として前述の他にもメチル基、エチル基等のアルキル基を用いることができる。

【0032】R<sup>1</sup>が環状イミド基を表すとき、環状イミドとしては、琥珀酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキサンジカルボン酸イミド、ノルボルネンジカルボン酸イミド等の炭素原子4～20までのものを用いることができる。

【0033】前記一般式（1）において、R<sup>1</sup>としては、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、2級若しくは3級の分岐状のアルキル基、環状アルキル基及び環状イミドが好ましく、感度と経時安定性とを両立できるという点で、前記一般式（4）で表される2級アルキル基がより

好ましい。

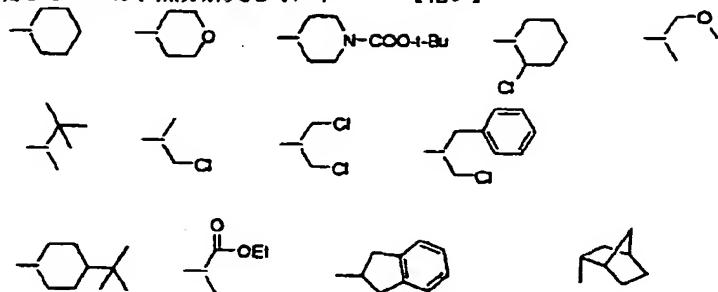
【0034】R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は置換もしくは非置換アルキル、置換もしくは非置換アリール基を表し、また、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれが結合している2級炭素原子（CH）と共に環を形成してもよい。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が置換もしくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソブロビル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1から25までのものが好適に用いられる。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が置換もしくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビレニル基など炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはビリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0035】R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、p-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；t-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ビラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ビリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したもの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

【0036】上記のR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>としては、感材の保存安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換された2級のアルキル基、もしくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などの2級のアルキ

11

ル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換された2級のアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中\*



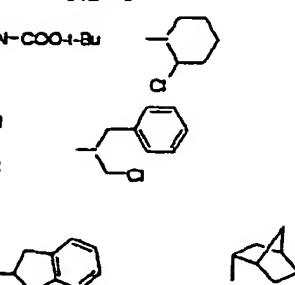
【0038】また、前記一般式(2)および(3)において、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、及び2級若しくは3級の分岐状のアルキル基である。

【0039】Lで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1から60個までの炭素原子、0個から10※

\*間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、-CH<sup>6</sup>R<sup>7</sup>の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0037】

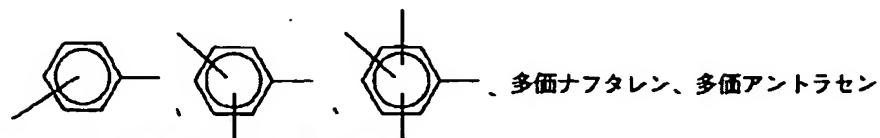
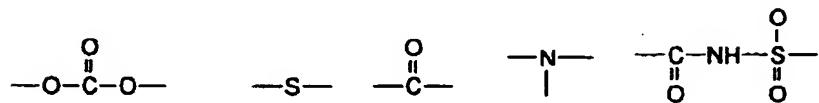
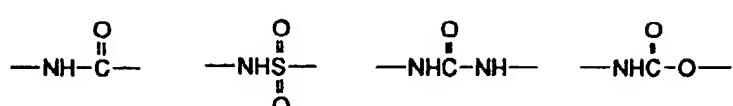
【化9】



※個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0040】

【化10】



【0041】多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシル基、スルホニアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキ

★シ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基のような炭素数2から7までのア

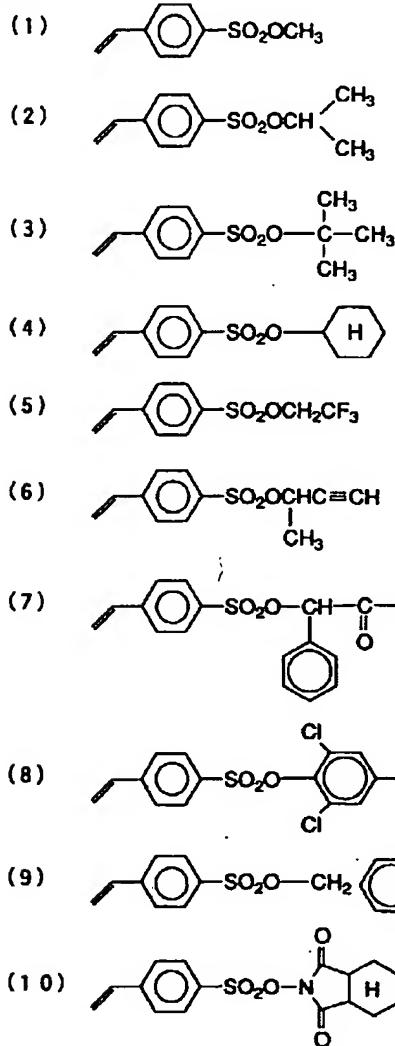
13

ルコキシカルボニル基、シアノ基、*t*-ブチルカルボネットのような炭酸エステル基等を用いることができる。

【0042】本発明による一般式(1)～(3)に示す官能基を側鎖に有する高分子化合物の合成に好適に使用されるモノマーの具体例を以下に示す。

【0043】

【化11】



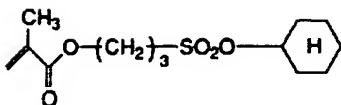
10

20

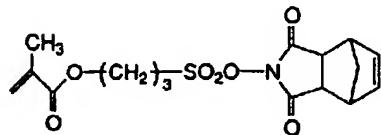
30

【0044】  
【化12】

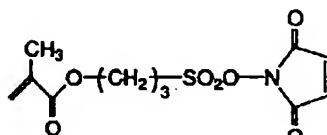
(11)



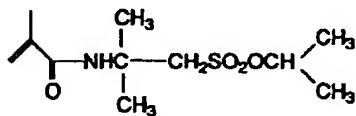
(12)



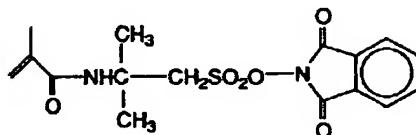
(13)



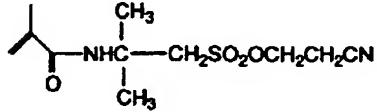
(14)



(15)



(16)



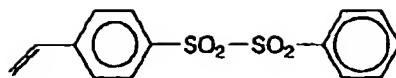
【0045】  
【化13】

(9)

特開平10-282672

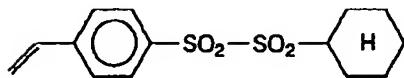
15

(17)

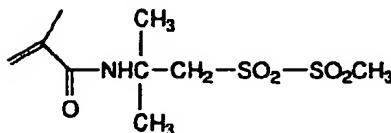


16

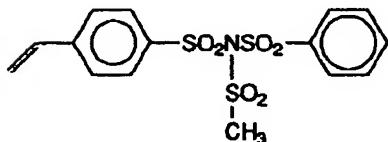
(18)



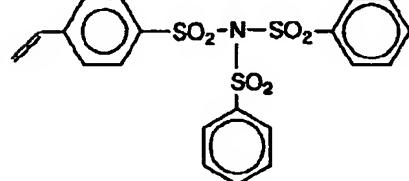
(19)



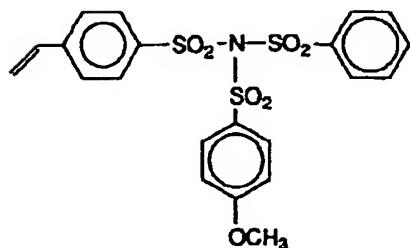
(20)



(21)



(22)



【0046】

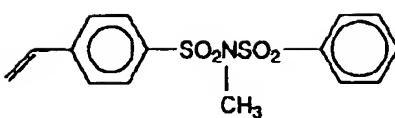
\* \* 【化14】

(10)

特開平10-282672

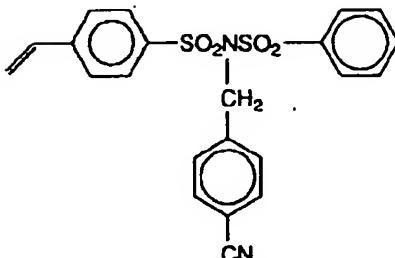
17

(23)

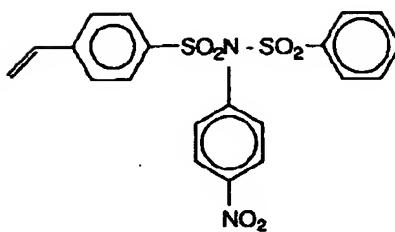


18

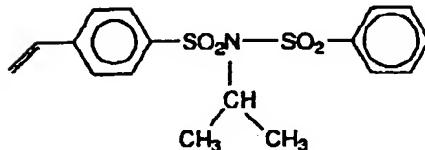
(24)



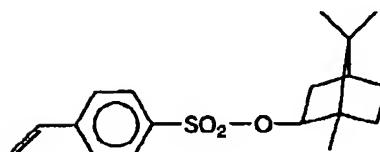
(25)



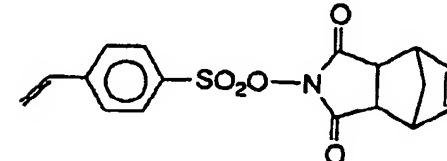
(26)



(27)



(28)



【0047】

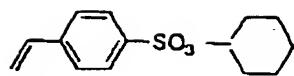
\* \* 【化15】

(11)

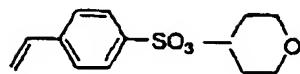
特開平10-282672

19

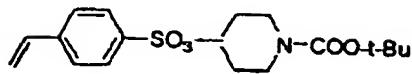
(29)



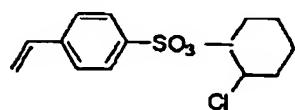
(30)



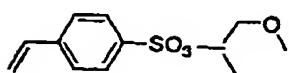
(31)



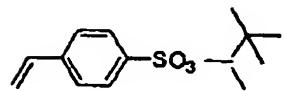
(32)



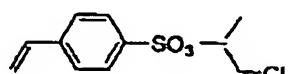
(33)



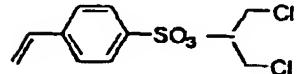
(34)



(35)

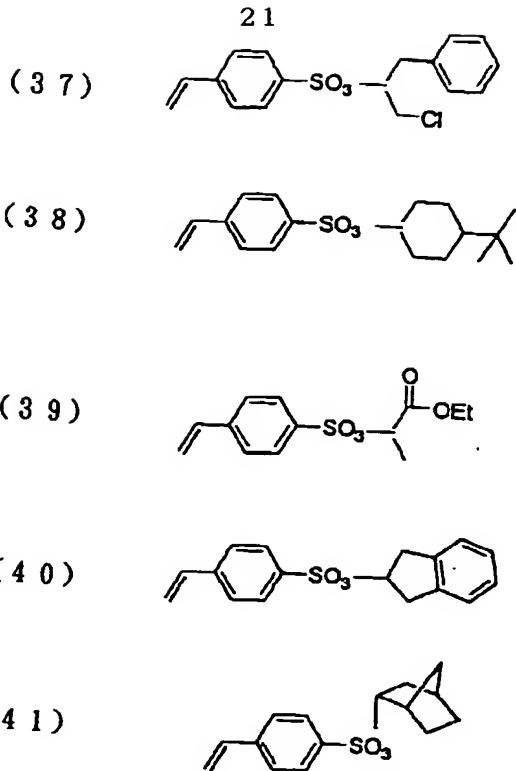


(36)



【0048】

【化16】



【0049】本発明では、好ましくは一般式(1)～(3)で表される官能基を有するモノマーの内、少なくともいずれか一つをラジカル重合することにより得られる高分子化合物を使用する。このような高分子化合物として、一般式(1)～(3)で表される官能基を有するモノマーの内一種のみを用いた単独重合体を使用してもよいが、2種以上を用いた共重合体やこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用してもよい。本発明において、さらに好適に使用される高分子化合物は、上記モノマーと他の公知のモノマーとのラジカル重合により得られる共重合体である。

【0050】他のモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールメタクリルアミド、オメガー(トリメトキシリル)プロピルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート等の架橋反応性を有するモノマーが好ましい。また、共重合体に用いられる他のモノマーとして、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。

【0051】アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-又はtert-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル

22

アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0052】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-又はi-)プロピルメタクリレート、(n-、i-、sec-又はtert-)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

【0053】アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0054】メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルメタ

23

リルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0055】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。

【0056】スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチ

10

24

ルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

【0057】これらの他のモノマーのうち特に好適に使用されるのは、C20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリロニトリルである。共重合体の合成に使用される一般式(1)～(3)で表される官能基を含むモノマーの割合は、5～99重量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～95重量%である。

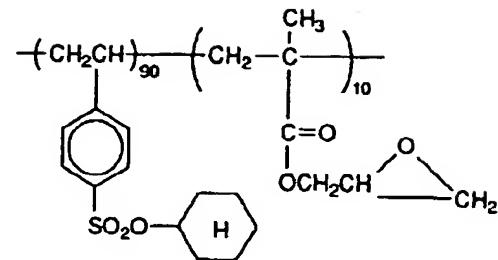
【0058】以下に、一般式(1)～(3)に示す官能基を側鎖に有する高分子化合物の具体例を示す。

【0059】

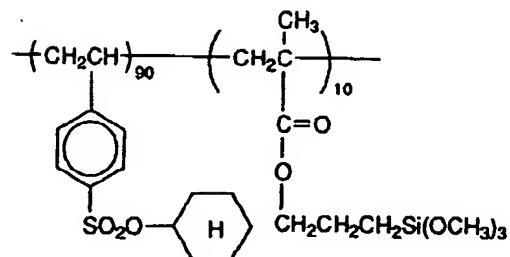
【化17】

25

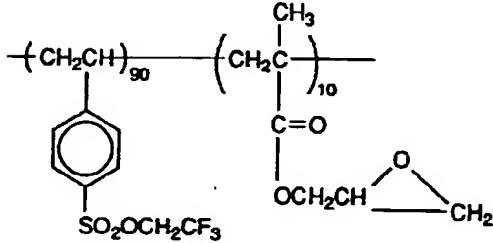
(1)



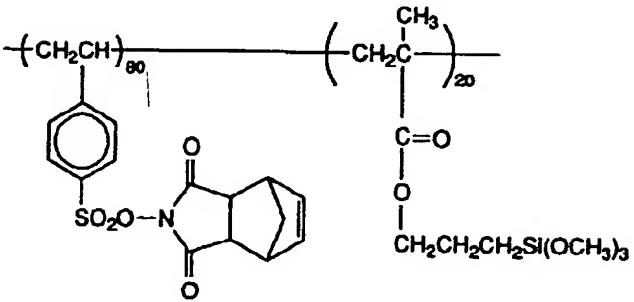
(2)



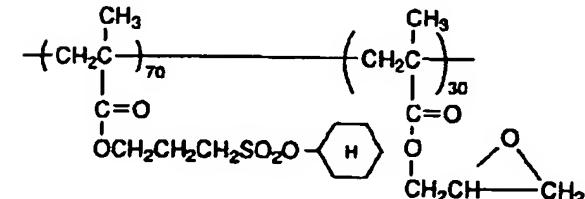
(3)



(4)



(5)



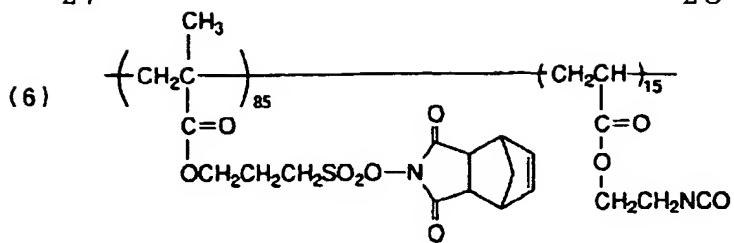
【0060】

\* \* 【化18】

(15)

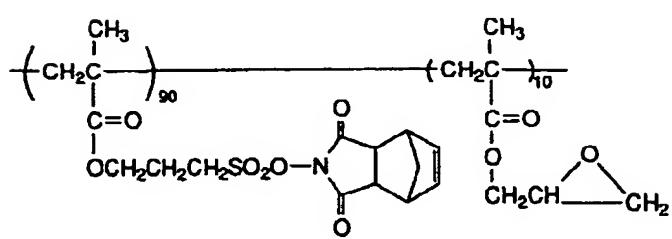
特開平10-282672

27



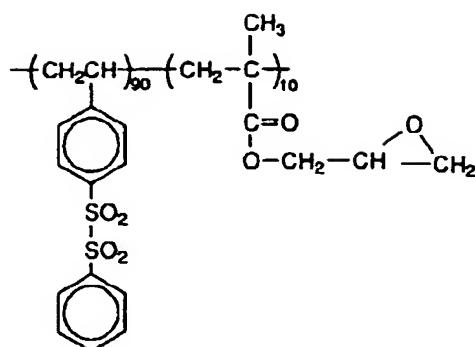
28

(7)

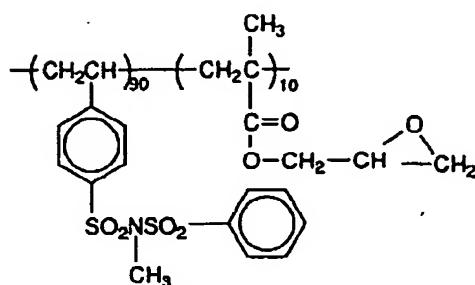


\* \* 【化19】

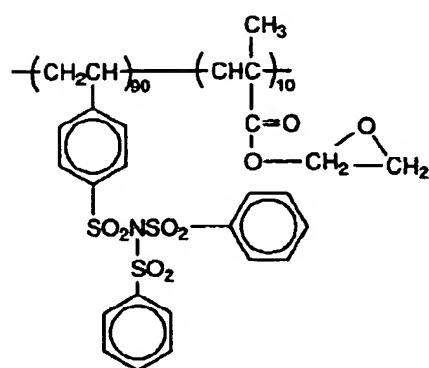
【0061】

29  
(8)

(9)



(10)

【0062】  
【化20】

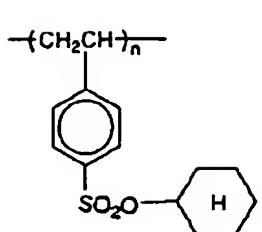
(17)

特開平10-282672

32

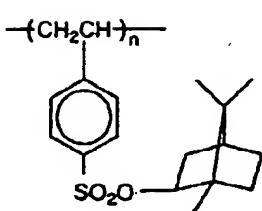
31

(11)

【0063】  
【化21】

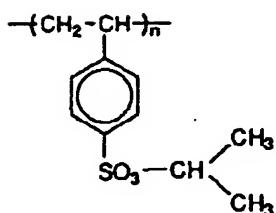
10

(12)



20

(13)

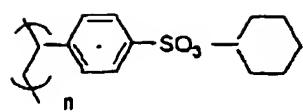


(18)

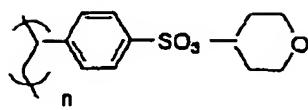
特開平10-282672

33

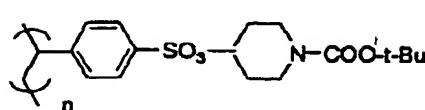
(14)



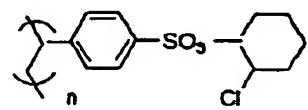
(15)



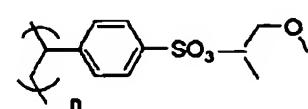
(16)



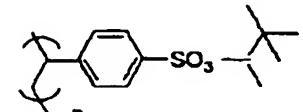
(17)



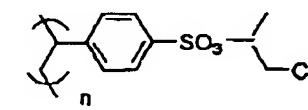
(18)



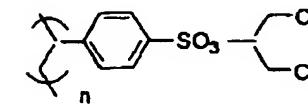
(19)



(20)



(21)



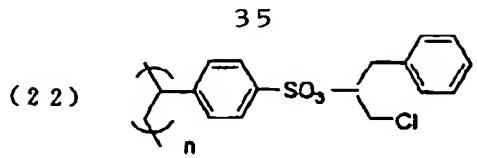
【0064】

【化22】

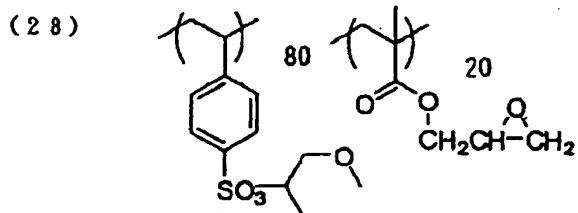
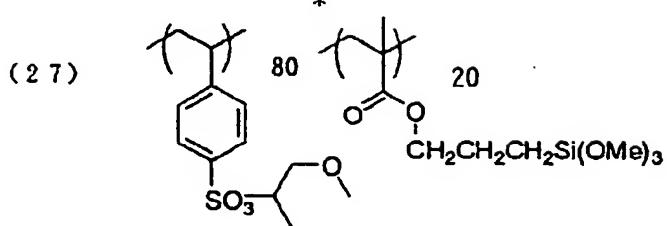
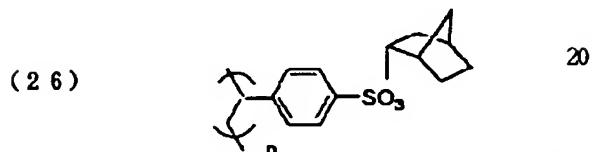
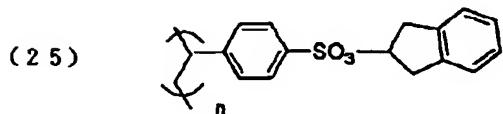
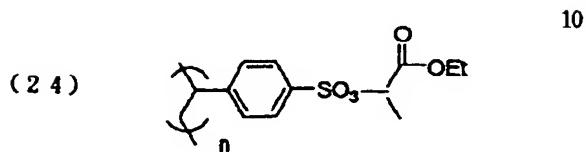
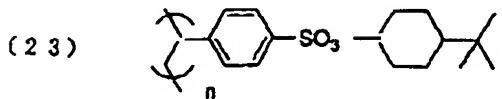
(19)

特開平10-282672

36



\*【0065】  
【化23】



【0066】式中の数字は高分子化合物のモル組成を表す。

【0067】また、本発明で使用される一般式(1)～(3)で表される官能基の少なくともいずれか一つを有する高分子化合物の重量平均分子量は好ましくは2000以上であり、更に好ましくは5000～30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは800以上であり、更に好ましくは1000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1～10の範囲である。これらの高分子化合物は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

40 【0068】本発明で使用されるスルホン酸発生型高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-ブロパノール、1-メトキシ-2-ブロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホ

キシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。本発明で使用されるスルホン酸発生型高分子化合物を合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0069】本発明で使用されるスルホン酸発生型高分子化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。これらスルホン酸発生型高分子化合物は、画像記録材料全固形分の50~90重量%、好ましくは70~90重量%の割合で使用することができる。添加量が50重量%未満の場合は、印刷画像が不鮮明になる。また添加量が90重量%を越える場合は、レーザ露光による画像形成が十分できなくなる。

【0070】また、本発明のスルホン酸発生型高分子化合物と、特願平9-10755号明細書に記載の酸発生剤、特願平9-26877号明細書に記載の塩基発生剤とを併用することもできる。

【0071】[光熱変換物質] 本発明の感熱性画像形成材料、あるいは平版印刷版用原版には、光熱変換物質を含有させることができが好ましく、光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料、または金属である。

【0072】染料としては、市販の染料及び文献(例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英國特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0073】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換アリールベンゾ

(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているビリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリウム色素、ビリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0074】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、螢光顔料、金属顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、螢光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0075】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0076】顔料の粒径は0.01μm~10μmの範囲にあることが好ましく、0.05μm~1μmの範囲にあることがさらに好ましく、0.1μm~1μmの範囲にあることが特に好ましい。顔料の粒径が0.01μm未満のときは分散物の感光層塗布液中の安定性の点

で好ましくなく、また、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0077】これらの染料又は顔料は、画像記録材料全固形分の0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0078】【その他の成分】本発明では、上述の2つの成分が必須であるが、必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等及び特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。これらの染料は、レーザ露光後退色し、画像部と非画像部の区別がつきやすいので、添加する方が好ましい。尚、添加量は、画像記録材料全固形分の0.01~10重量%である。

【0079】また、本発明における記録層には、印刷条件に対する安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲ

10

ンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0080】更に本発明の記録層には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリプチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリプチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0081】これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、特願平7-18120に記載のヒドロキシメチル基を持つフェノール化合物、及びアルコキシメチル基を有するフェノール化合物等を添加してもよい。更に塗膜の強度を向上させるために他の高分子化合物を添加してもよい。

20

【0082】本発明の平版印刷版用原版は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、アーブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版用原版についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

30

【0083】本発明における記録層には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。これらの添加量は、全画像記録材料固形分中0.01~1重量%が好ましく、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

40

【0084】本発明に使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリス

50

41

チレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオニ酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエスチルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0085】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するために、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ポール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸若しくは硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0086】以上のようにして、本発明の平版印刷版用原版を作成することができる。この平版印刷版用原版は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、溶解処理を行う必要がなく、レーザ照後すぐに印刷機に印刷版を装着し印刷を行ってもよいが、レーザ照射工程と印刷工程の間に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80℃~150℃の

10

42

範囲内で10秒~5分間行なうことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0087】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけら、多数枚の印刷に用いられる。

【0088】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0089】【スルホン酸発生型高分子化合物の合成】  
モノマー(4)の合成

アセトニトリル200ml、シクロヘキシリアルコール11g及びビリジン8.8gを500mlの三口フラスコに入れ、攪拌した。氷で冷却しながらビニルベンゼンスルホニルクロリド20.2gを滴下した。滴下後室温にて2時間攪拌した後、1リットルの水にあけ、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィを行い精製することにより、モノマー(4)を得た。元素分析の計算値は、C:63.13%、H:6.81%であり、実測値はC:63.01%、H:6.85%であった。

【0090】モノマー(5)の合成

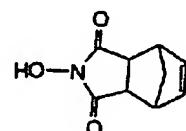
シクロヘキシリアルコールの代わりに2,2,2-トリフルオロエチルアルコールを使用した他はモノマー(4)の合成方法と同様の方法でモノマー(5)を得た。

【0091】モノマー(28)の合成

シクロヘキシリアルコールの代わりに下記のアルコールを使用した他はモノマー(4)の合成方法と同様の方法でモノマー(28)を得た。

【0092】

【化24】



【0093】モノマー(23)の合成

N-メチルスチレンスルホンアミド88.8g、トリエチルアミン109.3g、ジメチルアミノビリジン5.5g及びアセトニトリル200mlを1リットルの三口フラスコに入れた。この三口フラスコを冷却し、攪拌しながらアセトニトリル200mlに溶かしたベンゼンスルホニルクロリド119.2gを1時間かけて滴下した。滴下後室温で2時間攪拌を続けた後、一晩放置した。反応液を水800mlにあけ、酢酸エチル500mlで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させて濃縮した。濃縮したものをシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=3/1(容積比)使用)を用いて精製した後、イソプロピルアルコール300mlを用いて再

30

40

50

43

結晶化させた。融点58.5~60℃の白色結晶80.3gが得られた。この結晶の吸収スペクトル(THF中)は $\lambda_{\text{max}}$  265 nmであり、 $\epsilon$ は $2.0 \times 10^4$ であった。また、元素分析値(実測値)は、C: 53.21%、H: 4.53%、N: 4.17%であった。

## 【0094】モノマー(29)~(41)の合成

\* 【表1】

| モノマー<br>合成 | モノマー<br>構造 | 元素分析<br>(計算値) % |      | 元素分析<br>(計算値) % |      |
|------------|------------|-----------------|------|-----------------|------|
|            |            | C               | H    | C               | H    |
| (29)       | (29)       | 63.13           | 6.81 | 63.01           | 6.8  |
| (30)       | (30)       | 58.19           | 6.01 | 58.23           | 6.12 |
| (31)       | (31)       | 58.83           | 6.86 | 58.65           | 6.83 |
| (32)       | (32)       | 55.9            | 5.69 | 55.88           | 5.65 |
| (33)       | (33)       | 56.24           | 6.29 | 56.36           | 6.18 |
| (34)       | (34)       | 62.66           | 7.51 | 62.54           | 7.48 |
| (35)       | (35)       | 50.68           | 5.03 | 50.6            | 5.13 |
| (36)       | (36)       | 44.76           | 4.1  | 44.69           | 4.15 |
| (37)       | (37)       | 60.62           | 5.09 | 60.57           | 5.16 |
| (38)       | (38)       | 67.04           | 8.13 | 67.14           | 8.27 |
| (39)       | (39)       | 54.93           | 5.67 | 54.85           | 5.6  |
| (40)       | (40)       | 67.97           | 5.37 | 67.89           | 5.29 |
| (41)       | (41)       | 64.72           | 6.52 | 64.67           | 6.48 |

## 【0096】スルホン酸発生型高分子化合物(2)の合成

モノマー(4) 7.18 g、トリメトキシプロピルメタアクリロイル0.74 g及びメチルエチルケトン15 gを100mlの三口フラスコに入れ、65℃窒素気流下アゾビスジメチルバレロニトリル0.1 gを加えた。同温度で5時間搅拌した後、メチルエチルケトンを減圧で留去し、固体を得た。GPC(ポリスチレン標準)により重量平均分子量1.2万のポリマーであることが分かった。

## 【0097】スルホン酸発生型高分子化合物(3)、(4)の合成

モノマー(4) 7.18 gの代わりにモノマー(5) 7.18 gを使用した他はスルホン酸発生型高分子化合物(1)の合成方法と同様の方法で、重量平均分子量3.5万(GPC、ポリスチレン標準)のポリマーを得た[スルホン酸発生型高分子化合物(3)]。また、モノマー(4) 7.18 gの代わりにモノマー(28) 9.32 gを使用した他はスルホン酸発生型高分子化合物(2)の合成方法と同様の方法で、重量平均分子量2.3万(GPC、ポリスチレン標準)のポリマーを得た[スルホン酸発生型高分子化合物(4)]。

## 【0098】スルホン酸発生型高分子化合物(5)、(7)~(10)の合成

スルホン酸発生型高分子化合物(5)、(7)~(10)の合成

\*シクロヘキシリアルコールの代わりに表1に示すアルコールを使用した他はモノマー(4)の合成方法と同様の方法でモノマー(29)~(41)を得た。モノマー(29)~(41)の元素分析値を表1に示す。

## 【0095】

44

| 30   | ※0   | 元素分析<br>(計算値) % |      |       |      |
|------|------|-----------------|------|-------|------|
|      |      | C               | H    | C     | H    |
| (29) | (29) | 63.13           | 6.81 | 63.01 | 6.8  |
| (30) | (30) | 58.19           | 6.01 | 58.23 | 6.12 |
| (31) | (31) | 58.83           | 6.86 | 58.65 | 6.83 |
| (32) | (32) | 55.9            | 5.69 | 55.88 | 5.65 |
| (33) | (33) | 56.24           | 6.29 | 56.36 | 6.18 |
| (34) | (34) | 62.66           | 7.51 | 62.54 | 7.48 |
| (35) | (35) | 50.68           | 5.03 | 50.6  | 5.13 |
| (36) | (36) | 44.76           | 4.1  | 44.69 | 4.15 |
| (37) | (37) | 60.62           | 5.09 | 60.57 | 5.16 |
| (38) | (38) | 67.04           | 8.13 | 67.14 | 8.27 |
| (39) | (39) | 54.93           | 5.67 | 54.85 | 5.6  |
| (40) | (40) | 67.97           | 5.37 | 67.89 | 5.29 |
| (41) | (41) | 64.72           | 6.52 | 64.67 | 6.48 |

※0)も上記と同様にして合成した。重量平均分子量(GPC、ポリスチレン標準)はそれぞれ3.1万、1.5万、2.0万、1.3万、4.1万であった。

## 【0099】スルホン酸発生型高分子化合物(11)の合成

200mlの三口フラスコにモノマー(4) 20 g及びメチルエチルケトン40 gを入れ、65℃窒素気流下、アゾビスジメチルバレロニトリル0.25 gを加えた。5時間搅拌しながら同温度に保った後、減圧下溶媒を留去し、固体を得た。GPC(ポリスチレン標準)により重量平均分子量1.04万のポリマーであることが分かった。

## 【0100】スルホン酸発生型高分子化合物(14)~(28)の合成

モノマー(4) 7.18 gの代わりに表1に示すモノマーを使用した他はスルホン酸発生型高分子化合物(1)の合成方法と同様の方法でスルホン酸発生型高分子化合物(14)~(28)を得た。スルホン酸発生型高分子化合物(14)~(28)の重量平均分子量を表2に示す。

## 【0101】

【表2】

45

| ポリマー合成例 | ポリマー構造 | 重量平均分子量(万) |
|---------|--------|------------|
| (14)    | (14)   | 1.04       |
| (15)    | (15)   | 1.45       |
| (16)    | (16)   | 0.99       |
| (17)    | (17)   | 2.01       |
| (18)    | (18)   | 1.59       |
| (19)    | (19)   | 1.93       |
| (20)    | (20)   | 2.03       |
| (21)    | (21)   | 1.88       |
| (22)    | (22)   | 1.56       |
| (23)    | (23)   | 2.01       |
| (24)    | (24)   | 2.56       |
| (25)    | (25)   | 3.38       |
| (26)    | (26)   | 1.93       |
| (27)    | (27)   | 0.89       |
| (28)    | (28)   | 1.55       |

## 溶液[A]

|                                            |        |
|--------------------------------------------|--------|
| スルホン酸発生型高分子化合物(表3)                         | 1.0 g  |
| 赤外線吸収剤NK-3508<br>(日本感光色素研究所(株)製)           | 0.15 g |
| ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン-<br>スルホン酸にした染料 | 0.05 g |
| メガファックF-177<br>(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)  | 0.06 g |
| メチルエチルケトン                                  | 20 g   |
| メチルアルコール                                   | 7 g    |

## 【0105】

## 【表3】

| 実施例  | 平版印刷版原版 | スルホン酸発生型高分子化合物    |
|------|---------|-------------------|
| 実施例1 | (A-1)   | (1)               |
| 実施例2 | (A-2)   | (2)               |
| 実施例3 | (A-3)   | (3)               |
| 実施例4 | (A-4)   | (4)               |
| 実施例5 | (A-5)   | (11)              |
| 実施例6 | (A-6)   | (8)               |
| 実施例7 | (A-7)   | (9)               |
| 実施例8 | (A-8)   | (10)              |
| 比較例1 | (A'-1)  | R-1 <sup>**</sup> |

\*1:カルボン酸発生型高分子化合物

【0106】得られた平版印刷版原版[A-1]～[A-8]を、波長1064 nmの赤外線を発するYAGレーザで露光した。露光後、110°Cで1分間加熱処理した後、ハイデルKOR-D機で印刷した。この際、※50記モノマーを使用したことを除いてスルホン酸発生型高分子化合物

40

(24)

46

\*【0102】(実施例1～8) 厚さ0.30 mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパニストン-水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45°Cの25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、更に2%HNO<sub>3</sub>に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3 g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を電解液として電流密度15 A/dm<sup>2</sup>で3 g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。

【0103】次に、下記溶液[A]において、スルホン酸発生型高分子化合物の種類を表3の通り変えて、8種類の溶液[A-1]～[A-8]を調整した。この溶液をそれぞれ、上記の処理済みのアルミニウム板に塗布し、100°Cで2分間乾燥して平版印刷版用原版[A-1]～[A-8]を得た。乾燥後の重量は1.2 g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0104】

\*20

※印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察した。結果を表4に示す。いずれも非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られた。

## 【0107】

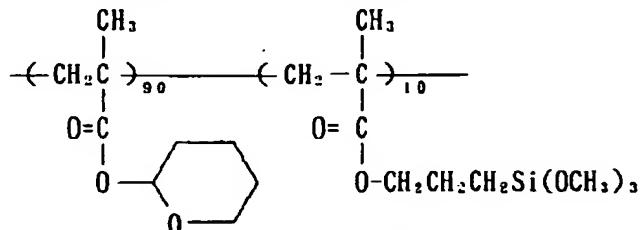
## 【表4】

| 実施例  | 平版印刷版原版 | 印刷時の非画像部汚れ |
|------|---------|------------|
| 実施例1 | (A-1)   | なし         |
| 実施例2 | (A-2)   | なし         |
| 実施例3 | (A-3)   | なし         |
| 実施例4 | (A-4)   | なし         |
| 実施例5 | (A-5)   | なし         |
| 実施例6 | (A-6)   | なし         |
| 実施例7 | (A-7)   | なし         |
| 実施例8 | (A-8)   | なし         |
| 比較例1 | (A'-1)  | あり         |

【0108】(比較例1)モノマー(4)の代わりに下記モノマーを使用したことを除いてスルホン酸発生型高分子化合物

分子化合物(2)の合成方法と同様の方法でカルボン酸型高分子化合物R-1を製造した。GPC(ポリスチレン標準)により重量平均分子量1.5万のポリマーであることが分かった。上記溶液[A]において、スルホン酸発生型高分子化合物に代えてカルボン酸型高分子化合物R-1を用いた他は、上記と同様に溶液[A'-1]を調整し、上記と同様の方法で平版印刷版用原版[A'-1]及び平版印刷版を作成し、上記と同様の方法で試\*

## カルボン酸発生型高分子化合物 R-1



【0111】(実施例9~12)下記溶液[B]において、表5に示す通りスルホン酸発生型高分子化合物の種類を変えて、4種類の溶液[B-1]~[B-4]を調整した。この溶液をそれぞれ、実施例1~8で用いた下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100°Cで2分間※

## 溶液[B]

|                                                         |         |
|---------------------------------------------------------|---------|
| スルホン酸発生型高分子化合物(表5)                                      | 0.6 g   |
| 無水フタル酸                                                  | 0.005 g |
| オルトクロロフェノール                                             | 0.001 g |
| 赤外線吸収剤NK-2268<br>(日本感光色素研究所(株)製)                        | 0.15 g  |
| クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂<br>(メタ:パラ比=8:2、重量平均分子量5800) | 1.2 g   |
| ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂1.0 g<br>(重量平均分子量1600)     |         |
| ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンー                            | 0.03 g  |
| スルホン酸にした染料                                              |         |
| メガファックF-177<br>(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)               | 0.06 g  |
| メチルエチルケトン                                               | 20 g    |
| メチルアルコール                                                | 7 g     |

## 【0113】

## 【表5】

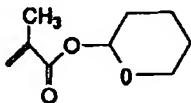
| 実施例   | 平版印刷版原版 | スルホン酸発生型高分子化合物 |
|-------|---------|----------------|
| 実施例9  | [B-1]   | (1)            |
| 実施例10 | [B-2]   | (3)            |
| 実施例11 | [B-3]   | (5)            |
| 実施例12 | [B-4]   | (7)            |

【0114】得られた平版印刷版用原版[B-1]~[B-4]を、温度40°C、湿度70%の高温高湿条件下で3日間保存した後、波長830 nmの赤外線を発する半導体レーザで露光した。露光後、110°Cで1分間加★50

\* 驗した。結果を表4に示す。

## 【0109】

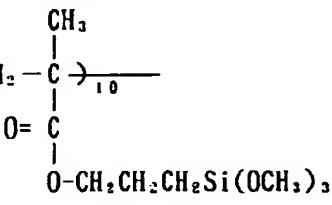
## 【化25】



## 【0110】

## 【化26】

## カルボン酸発生型高分子化合物 R-1



※乾燥後、さらに100°Cで10分間加熱して平版印刷版用原版[B-1]~[B-4]を得た。乾燥後の重量は1.7 g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0112】

|                                                         |         |
|---------------------------------------------------------|---------|
| スルホン酸発生型高分子化合物(表5)                                      | 0.6 g   |
| 無水フタル酸                                                  | 0.005 g |
| オルトクロロフェノール                                             | 0.001 g |
| 赤外線吸収剤NK-2268<br>(日本感光色素研究所(株)製)                        | 0.15 g  |
| クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂<br>(メタ:パラ比=8:2、重量平均分子量5800) | 1.2 g   |
| ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂1.0 g<br>(重量平均分子量1600)     |         |
| ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンー                            | 0.03 g  |
| スルホン酸にした染料                                              |         |
| メガファックF-177<br>(大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)               | 0.06 g  |
| メチルエチルケトン                                               | 20 g    |
| メチルアルコール                                                | 7 g     |

★熱処理した後、現像機を通すことなく、富士写真フィルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハ

40 イデルKOR-D機で印刷した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察した。いずれも非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0115】(実施例13~28)次に、前記溶液[A]において、スルホン酸発生型高分子化合物の種類を表6の通り変えて、15種類の溶液[A-9]~[A-24]を調整した。実施例1と同様の方法で平版印刷版用原版[A-9]~[A-24]を作製し、実施例1と同様の方法で評価を行った。印刷時の汚れは1000枚印刷時および2000枚印刷時の汚れで評価した。また、作製した平版印刷版用原版を顕微鏡で観察し、レ

一ザ線幅を求め、感度の評価に用いた。結果を表6に示す。なお、用いたレーザの出力幅は28μmのものを用いた。値の大きいものほど、感度が高いことを示す。\*

\*【0116】  
【表6】

|       | 平版印刷<br>原版 | スルホン酸発生型<br>高分子化合物                            | 印刷時の非画像部の汚れ |              | 線幅<br>(μm) |
|-------|------------|-----------------------------------------------|-------------|--------------|------------|
|       |            |                                               | 1000枚       | 20000枚       |            |
| 実施例13 | (A-9)      | (13)                                          | なし          | なし           | 20         |
| 実施例14 | (A-10)     | (14)                                          | なし          | なし           | 18         |
| 実施例15 | (A-11)     | (15)                                          | なし          | なし           | 23         |
| 実施例16 | (A-12)     | (16)                                          | なし          | なし           | 20         |
| 実施例17 | (A-13)     | (17)                                          | なし          | なし           | 21         |
| 実施例18 | (A-14)     | (18)                                          | なし          | なし           | 23         |
| 実施例19 | (A-15)     | (19)                                          | なし          | なし           | 22         |
| 実施例20 | (A-16)     | (20)                                          | なし          | なし           | 24         |
| 実施例21 | (A-17)     | (21)                                          | なし          | なし           | 18         |
| 実施例22 | (A-18)     | (22)                                          | なし          | なし           | 18         |
| 実施例23 | (A-19)     | (23)                                          | なし          | なし           | 19         |
| 実施例24 | (A-20)     | (24)                                          | なし          | なし           | 23         |
| 実施例25 | (A-21)     | (25)                                          | なし          | なし           | 24         |
| 実施例26 | (A-22)     | (26)                                          | なし          | なし           | 18         |
| 実施例27 | (A-23)     | (27)                                          | なし          | なし           | 20         |
| 実施例28 | (A-24)     | poly-stylen<br>sulfonic acid<br>n-butyl ester | なし          | ごくわずか<br>の汚れ | 8          |

【0117】(実施例29～34)下記溶液[C]において、表7に示す通りスルホン酸発生型高分子化合物の種類を変えて、6種類の溶液[C-1]～[C-6]を得調整した。この溶液をそれぞれ、実施例1～8で用いた※

※下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、80℃で3分間乾燥して平版印刷版用原版[C-1]～[C-6]を得た。乾燥後の重量は1.2g/m<sup>2</sup>であった。

【0118】

溶液[C]

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| スルホン酸発生型高分子化合物(表7)           | 1.0g  |
| o-ナフタキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド    | 0.1g  |
| ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン- | 0.05g |
| スルホン酸にした染料                   |       |
| メガファックF-177                  | 0.06g |
| (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)   |       |
| メチルエチルケトン                    | 10g   |
| γ-ブチロラクトン                    | 10g   |

【0119】

★ ★ 【表7】

51

|       | 平版印刷<br>原版 | スルホン酸発生型<br>高分子化合物                      | 印刷時の非画像部の汚れ |              |
|-------|------------|-----------------------------------------|-------------|--------------|
|       |            |                                         | 1000枚       | 20000枚       |
| 実施例29 | (C-1)      | (14)                                    | なし          | なし           |
| 実施例30 | (C-2)      | (15)                                    | なし          | なし           |
| 実施例31 | (C-3)      | (16)                                    | なし          | なし           |
| 実施例32 | (C-4)      | (17)                                    | なし          | なし           |
| 実施例33 | (C-5)      | (18)                                    | なし          | なし           |
| 実施例34 | (C-6)      | poly-styrene sulfonic acid phenyl ester | なし          | ごくわずか<br>の汚れ |

52

【0120】得られた平版印刷版用原版【C-1】～【C-6】を、富士フィルム社製ステップガイドを通して、超高圧水銀灯露光機（オーク製作所社製）を用いて露光した。露光後、110℃で3分間加熱して、その後直接ハイデルKOR-D機で印刷した。印刷時の汚れは1000枚印刷時および20000枚印刷時の汚れで評価した。結果を表7に示す。

【0121】（実施例35～40）下記溶液【D】における\*

溶液【D】

|                                                                                                                                  |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| スルホン酸発生型高分子化合物（表8）                                                                                                               | 1.0 g  |
| 赤外線吸収剤NK-3508<br>(日本感光色素研究所（株）製)                                                                                                 | 0.15 g |
| 熱塩基発生剤（p-メタンスルホニルフェニルスルホニル酢酸<br>グアニジン<br>ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレン-<br>スルホン酸にした染料<br>メガファックF-177<br>(大日本インキ化学工業（株）製、フッ素系界面活性剤) | 0.15 g |
| メチルエチルケトン                                                                                                                        | 0.05 g |
| メチルアルコール                                                                                                                         | 0.06 g |
|                                                                                                                                  | 20 g   |
|                                                                                                                                  | 7 g    |

【0123】

※※【表8】

| 実施例   | 平版印刷版原版 | 使用したポリマー                                | 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|---------|-----------------------------------------|--------------------------|
| 実施例35 | (D-1)   | (19)                                    | 220                      |
| 実施例36 | (D-2)   | (20)                                    | 230                      |
| 実施例37 | (D-3)   | (21)                                    | 180                      |
| 実施例38 | (D-4)   | (22)                                    | 220                      |
| 実施例39 | (D-5)   | (23)                                    | 190                      |
| 実施例40 | (D-6)   | poly-styrene sulfonic acid phenyl ester | 500                      |

【0124】得られた平版印刷版用原版【D-1】～【D-6】を、波長1064 nmの赤外線を発する出力1W、ビーム径30 μのYAGレーザーを用い、走査速度を連続的に変化させて露光した。露光後、何の処理もなく、ハイデルKOR-D機で印刷した。得られた印刷版を用いて印刷を行い露光によりインキが付かなくなつた線幅を顕微鏡を用いて求め線幅が30 μとなる★50

★版面露光エネルギーを感度の値として求めた。結果を表8に示す。

【0125】（実施例41）下記溶液【A】において、光熱変換物質として赤外線吸収剤NK-3508を添加しない他は、実施例5と同様に溶液【E-1】を調整した。この溶液を用いて実施例1と同様の方法で平版印刷版用原版【E-1】を作製した。得られた平版印刷版用

原版〔E-1〕をワードプロセッサー「書院」(シャープ社製)を用いてサーマルヘッドで印字し、実施例1と同様の印刷機を用いて評価を行った。1000枚印刷後および2000枚印刷後においても汚れのない印刷物が得られた。

## 【0126】

【発明の効果】本発明によれば、加熱により、または光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができる感熱性画像形成材料と、この感熱性画像形成材料を記録層に用い、赤外線を放射するレーザやワードプロセッサーのような簡単でコンパクトな感熱プリンターあるいは感熱ファクシミリ等の各種のサーマルヘッド

10

を用いて記録することにより、ディジタルデータから直接製版可能であり、かつ画像露光後湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要とせず、印刷画像が鮮明であり、かつ印刷時の耐久性が良好である平版印刷版用原版を提供することができる。また、本発明のスルホン酸発生型高分子化合物として、2級スルホン酸エステル構造を有するポリマーを使用することにより、より高感度で且つ汚れのない印刷原版を得ることができ、また、画像形成材料としての安定性も向上する。さらに、本発明によれば、スルホン酸を発生させる官能基を有する新規なモノマーとこのモノマーから得られる新規なポリマーとが提供される。

## フロントページの続き

(72)発明者 前本 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72)発明者 曽呂利 忠弘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72)発明者 大橋 秀和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72)発明者 山崎 純明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内